

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AN

(11)Publication number : 09-064133

(43)Date of publication of application : 07.03.1997

(51)Int.Cl.

H01L 21/66  
// G01N 21/31

(21)Application number : 07-245472

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS SHILICON  
CORP  
MITSUBISHI MATERIALS CORP  
(72)Inventor : YOSHIMI TOSHIHIRO  
EMU BII SHIYABANI

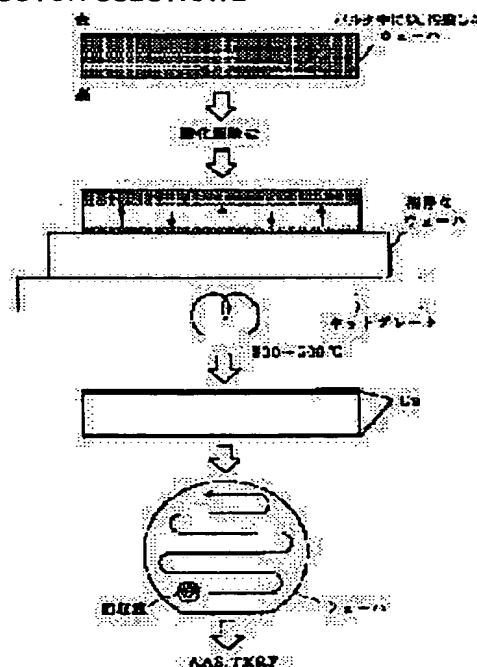
(22)Date of filing : 29.08.1995

## (54) DETECTING METHOD OF CU CONCENTRATION IN SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide technique regarding the non-destructive analysis of Cu diffusing in a silicon wafer.

SOLUTION: A P-type silicon wafer is heated in atmospheric air for fifty min at 500° C. Cu of 80% or more in bulk move to the surface side. Cu on the surface side can be analyzed by TXRF as it is. When an HF (2%) solution is dropped onto the surface of the wafer by 100-200μl and Cu is recovered, analysis is enabled easily by TXRF and AAS. When Cu on the rear side is also recovered and analyzed simultaneously, the total amount of Cu in bulk can be measured. Accordingly, Cu contamination in bulk can be determined surely. Cu concentration can be detected with high sensibility of approximately  $1.6 \times 10^{10}$  atoms/cm<sup>3</sup>.



## LEGAL STATUS

[Dat of request for examination]

11.12.2000

[Dat of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Dat of final disposal for application]

[Patent number]

[Dat of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Dat of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-64133

(43)公開日 平成9年(1997)3月7日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/66			H 0 1 L 21/66	N
// G 0 1 N 21/31			G 0 1 N 21/31	A

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平7-245472

(22)出願日 平成7年(1995)8月29日

(71)出願人 000228925

三菱マテリアルシリコン株式会社  
東京都千代田区大手町一丁目5番1号

(71)出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社  
東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72)発明者 吉見 年弘

東京都千代田区大手町1丁目5番1号 三  
菱マテリアルシリコン株式会社内

(72)発明者 エム・ビー・シャパニー

東京都千代田区大手町1丁目5番1号 三  
菱マテリアルシリコン株式会社内

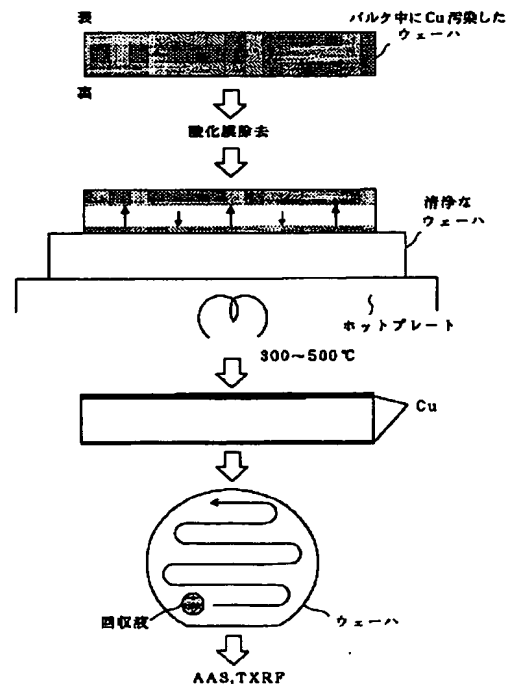
(74)代理人 弁理士 安倍 逸郎

(54)【発明の名称】 半導体基板内部のCu濃度の検出方法

(57)【要約】

【課題】 シリコンウェーハ内部に拡散したCuの非破壊分析に関する手法を提供する。

【解決手段】 P型シリコンウェーハを500℃・15分間大気中で加熱する。バルク中の80%以上のCuが表面側に移動する。表面側のCuはそのままTXRFで分析できる。ウェーハ表面にHF(2%)溶液を100~200μlだけ滴下し、Cuを回収すれば、TXRF, AASで容易に分析が可能である。裏面側のCuも併せて回収・分析すれば、バルク中のCuの総量を測定できる。この結果、バルク中のCu汚染を確実に把握できる。検出は、 $1.6 \times 10^{10}$  atoms/cm<sup>3</sup>程度の高感度で行うことができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板を600℃以下の温度で加熱する工程と、この半導体基板表面のCu濃度を測定する工程と、を備えた半導体基板内部のCu濃度の検出方法。

【請求項2】 上記Cu濃度の測定はAASで行う請求項1に記載の半導体基板内部のCu濃度の検出方法。

【請求項3】 上記Cu濃度の測定はTXRFで行う請求項1に記載の半導体基板内部のCu濃度の検出方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は半導体基板内部のCu濃度の検出方法、例えばシリコンウェーハ内部のCu濃度の検出方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】シリコンウェーハの酸化、拡散プロセスで生じる汚染金属のうち、Cuは非常に拡散速度が速く容易にシリコンウェーハ内部に拡散する。この拡散したCuはデバイス特性（電気特性等）を劣化させる。このため、このCuを低減し、熱プロセスを管理することが重要となる。

【0003】このウェーハ内部のCuの濃度測定には、AAS（原子吸光分析）、SIMS（二次イオン質量分析）を使った分析方法が主に用いられている。特に、AAS法は高感度分析が可能である。しかし、このAASでは、シリコンウェーハをHF/HNO<sub>3</sub>でいったんケミカルエッチングして分析する必要がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】これらの方法には以下の問題があった。すなわち、測定に非常に手間がかかり、測定前の前処理中にさらに汚染が生じることがあった。また、いずれの方法もウェーハを破壊して行うため、そのウェーハを再利用することはできなかった。

## 【0005】

【発明の目的】そこで、この発明は、シリコンウェーハ内部に拡散したCuの非破壊分析に関する手法を提供することを、その目的としている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明は、半導体基板を600℃以下の温度で加熱する工程と、この半導体基板表面のCu濃度を測定する工程と、を備えた半導体基板内部のCu濃度の検出方法である。

【0007】請求項2に記載の発明は、上記Cu濃度の測定はAASで行う請求項1に記載の半導体基板内部のCu濃度の検出方法である。

【0008】請求項3に記載の発明は、上記Cu濃度の測定はTXRFで行う請求項1に記載の半導体基板内部のCu濃度の検出方法である。

## 【0009】

【作用】この発明に係る半導体基板内部のCu濃度の測

定方法では、半導体基板を600℃以下の温度で例えば15分間だけ加熱する。この結果、半導体基板内部のCuが拡散して半導体基板表面に集められる。この半導体基板表面のCuの濃度を、例えばAAS、TXRF（全反射蛍光X線分析）等で測定することにより、基板内部のCu汚染を確実に把握することができる。そして、この場合の検出は、 $1.6 \times 10^{10}$  atoms/cm<sup>3</sup>程度の高感度で行うことができる。

## 【0010】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施例を図面を参照して説明する。図1は、この発明の一実施例に係るシリコンウェーハ内部のCu汚染の分析方法（Cu濃度測定方法）を示す工程図である。図2は、この発明の一実施例に係るCu濃度の測定結果を示すグラフである（AASによる）。図3は、この方法によるシリコンウェーハ表面でのCuの回収率を示すグラフである。

【0011】図1に示すように、バルク中にCu汚染の生じたシリコンウェーハで表面に酸化膜を有する場合、まず、所定のHF溶液で洗浄してこの表面酸化膜（SiO<sub>2</sub>）を除去する。具体的には、20～50% HF溶液中にシリコンウェーハを約10分間浸漬する。次に、このシリコンウェーハを、その鏡面側を上にして、清浄なシリコンウェーハ上に載せる。この清浄なシリコンウェーハはホットプレート（表面はセラミックス製）上に載置されている。

【0012】このシリコンウェーハがPタイプの場合、大気中で500℃・15分間の加熱を行う。Nタイプの場合、500℃で2時間の加熱を行う。この環境はウェーハを汚染しないクリーンルームで行う。なお、ホットプレートに代えて熱処理炉でシリコンウェーハを加熱してもよい。この場合、大気中、N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>、または、Ar/O<sub>2</sub>雰囲気中で加熱するものとする。

【0013】この熱処理後、バルク中のほとんどのCuは表裏面側へそれぞれ移動する。特に、80%以上のCuが表面側に移動する。このCuは、表面側はそのままTXRFで分析することができる。また、このウェーハ表面にHF（2%）またはHF（2%）/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>（2%）混合溶液を100～200μlだけ滴下し、この回収液でCuを回収すれば、回収後TXRF、AASで容易に分析が可能である。裏面側のCuも併せて回収して分析すれば、シリコンウェーハ中のCuの総量を測定することができる。

【0014】図3に、この場合のシリコンウェーハ表面からのCuの回収率を示す。この図に示すように、HF溶液により、ウェーハ表面からのCuの回収率は飛躍的に高められる。2% HF溶液でのウェーハ表面からの回収の場合も、HF（2%）/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>（2%）溶液での回収の場合も、いずれもCuの回収率は高められる。

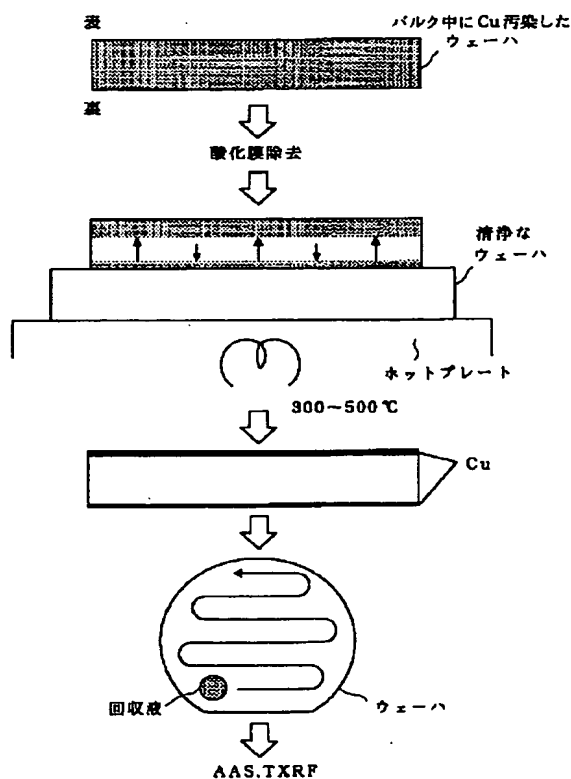
【0015】図2には、従来法と本法（実施例に係る濃度測定方法）とのバルク内部のCuの検出能力を比較結

果を示している。例1は、高温熱処理（1200℃）した6インチ径のシリコンウェーハの定量分析結果を示す。例2は、ウェーハ表面に $10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>のCuを強制汚染した後、900℃、1時間、N<sub>2</sub>雰囲気中でCuをバルク中に拡散したシリコンウェーハのそれである。また、併せて従来法と本法との検出下限を示す。従来法とは、ウェーハ表面をHF/HNO<sub>3</sub>溶液で1μmエッチングしてAASでこれを測定する方法である。本法は上記図1に示すフローチャートにしたがい500℃、15分間の加熱を行い、希HF溶液でウェーハ表面のCuの回収後、AASで測定する方法である。

【0016】この図に示すように、本法によれば従来法に比べてCuの検出量を高めることができる。検出下限を高めることもできる。

【0017】

【図1】



【発明の効果】この発明によれば、半導体基板内部のCu濃度を簡単に測定することができる。また、測定に際して半導体基板を汚染することがない。さらに、この測定を非破壊で行うことができる。また、そのCu濃度の検出限界を高めることができる。例えば $1.6 \times 10^{10}$  atoms/cm<sup>3</sup>程度までの測定を行うことができる。

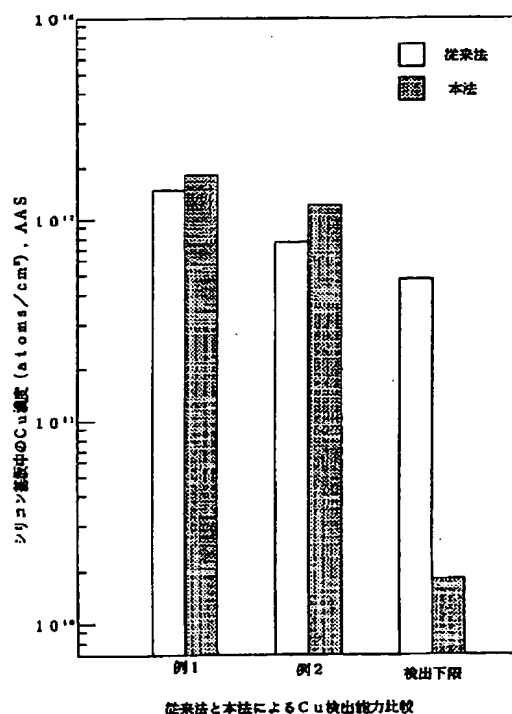
【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施例に係るシリコンウェーハ内部のCu濃度測定方法を説明するための工程図である。

【図2】この発明の一実施例に係るCu濃度の測定結果を示すグラフである。

【図3】この発明の一実施例に係るウェーハ内部のCu濃度測定方法によるシリコンウェーハ表面でのCuの回収率を示すグラフである。

【図2】



【図3】

